

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/084493 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/11** **POLZER, Anke** [DE/DE]; Ulferusweg 8, 22459 Hamburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03678
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
9. April 2003 (09.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 16 499.1 11. April 2002 (11.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DETERT, Marion** [DE/DE]; Pommernweg 22, 22455 Hamburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BEIERSDORF AG**; Abt. 6713, Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 03/084493 A1**

(54) Title: GEL-TYPE STYLING AGENT CONTAINING PREGELATINIZED, CROSS-LINKED STARCH DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: GELFÖRMIGES FRISIERMITTEL VORGELATINISIERTE, QUERVERNETZTE STÄRKEDERIVATE ENTHALTEND

(57) Abstract: The invention relates to gel-type styling agents which contain one or more pregelatinized, cross-linked starch derivatives, anionic polymers, non-ionic polymers and water.

(57) Zusammenfassung: Gelförmige Frisiermittel enthaltend ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate, anionische Polymere, nichtionische Polymere und Wasser.



GELFÖRMIGES FRISIERMITTEL VORGELATINISIERTE, QUERVERNETZTE STÄRKEDERIVATE  
ENTHALTEND

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Haarfrisierzubereitungen oder Stylingmittel, insbesondere gelförmige Haarfrisierzubereitungen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit verbessertem Verhalten beim Auskämmen des Produktes aus dem Haar.

Der ganze menschliche Körper mit Ausnahme der Lippen, der Handinnenflächen und der Fußsohlen ist behaart, zum Großteil allerdings mit kaum sichtbaren Wollhärchen. Wegen der vielen Nervenenden an der Haarwurzel reagieren Haare empfindlich auf äußere Einflüsse wie Wind oder Berührung und sind daher ein, nicht zu unterschätzender Bestandteil des Tastsinns. Die wichtigste Funktion des menschlichen Kopfhaares dürfte allerdings heute darin bestehen, das Aussehen des Menschen in charakteristischer Weise mitzugestalten. Ähnlich wie die Haut erfüllt es eine soziale Funktion, da es über sein Erscheinungsbild erheblich zu zwischenmenschlichen Beziehungen und zum Selbstwertgefühl des Individuums beiträgt.

Das Haar besteht aus dem frei aus der Haut herausragenden Haarschaft – dem keratinisierten (toten) Teil, der das eigentlich sichtbare Haar darstellt – und der in der Haut steckenden Haarwurzel – dem lebenden Teil, in dem das sichtbare Haar ständig neu gebildet wird. Der Haarschaft seinerseits ist aus drei Schichten aufgebaut: einem zentralen Teil – dem sogenannten Haarmark (Medulla), welches allerdings beim Menschen zurückgebildet ist und oft gänzlich fehlt – ferner dem Mark (Cortex) und der äußeren, bis zu zehn Lagen starken Schuppenschicht (Cuticula), die das ganze Haar umhüllt.

Das menschliche Haar ist, sofern keine krankhaften Veränderungen vorliegen, in seinem frisch nachgewachsenen Zustand praktisch nicht zu verbessern. Der in der Nähe der Kopfhaut befindliche Teil eines Haares weist dementsprechend eine nahezu geschlossene Schuppenschicht auf. Insbesondere die Schuppenschicht als Außenhülle



des Haares, aber auch der innere Bereich unterhalb der Cuticula sind besonderer Beanspruchung durch Umwelteinflüsse ausgesetzt.

Ein Ziel der Haarpflege ist es, Kopfhaut und -haar vor schädigenden Einflüssen zu schützen und den Naturzustand des frisch nachgewachsenen Haares über einen möglichst langen Zeitraum zu erhalten und im Fall eines Verlusts wieder herzustellen. Seidiger Glanz, geringe Porosität und ein angenehmes, glattes Gefühl gelten als Merkmale für natürliches, gesundes Haar.

Seit Ende des vergangenen Jahrhunderts werden Produkte zur Haarpflege gezielt entwickelt. Dies führte zu einer Vielzahl von Präparaten sowohl für die allgemeine Haarpflege als auch zur Behebung von Anomalien des Haares und der Kopfhaut. Im allgemeinen werden heutzutage Haarpflegekosmetika verwendet, welche entweder dazu bestimmt sind, nach dem Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, oder welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen einer Frisur insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Frisur über einen längeren Zeitraum fixieren oder die Frisierbarkeit verbessern.

Gegenstand der Erfindung sind Stylingmittel bzw. Haarverfestigungsmittel (Haarfestiger) auf Wasserbasis. Wesentlicher funktioneller Bestandteil solcher Zubereitungen sind Filmbildner. Als solche werden verschiedene Polymere eingesetzt, zum Beispiel Misch- oder Copolymere aus Vinylacetat und Vinylpyrrolidon oder auch anionische Polymere bzw. bevorzugt Kombinationen von anionischen Polymeren mit nichtionischen oder kationischen Polymeren. Solche Zubereitungen werden in verschiedenen Formen zur Anwendung angeboten, insbesondere als Haarspray, Frisiergel, Schaumfestiger oder Haarlack. Die Stylingmittel sind topische Zubereitungen und können auch zur Behandlung und Pflege der Kopfhaut und/oder der Haare oder als Lichtschutzpräparat dienen.

Gele sind wäßrige oder alkoholisch/wäßrige Zubereitungen, die neben den festigenden Polymeren als Verdicker anionische Polymere enthalten. Als Verdicker werden oft



Polyacrylsäuren wie z.B. (INCI) Carbomere eingesetzt. Nach dem Auftragen von Stylingelen auf die Haare bildet sich ein Polymerfilm um die einzelnen Haare bzw. die Haarpartien. Dieser Film reißt beim Auskämmen des Produktes aus den Haaren auf und hinterläßt kleine weiße Rückstände bzw. Partikel. Das Auftreten von Rückständen wird auch als „flaking“ bezeichnet. Dies wird häufig bei Stylinggelen beobachtet und ist völlig unerwünscht.

Es hat sich nun überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar herausgestellt, daß gelförmige Frisiermittel enthaltend ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate, anionische Polymere, nichtionische Polymere und Wasser den Mängeln des Standes der Technik abhelfen. Durch die beschriebene Kombination von modifizierter Stärke (Structure XL) mit Verdickern lassen sich Gele formulieren, mit denen eine sehr gute Festigung der Haare erzielt wird und gleichzeitig die Bildung von sichtbaren Rückständen in Form weißer Partikel oder Schüppchen auf den Haaren beim Entfernen des Produktes durch Auskämmen deutlich reduziert werden kann.

Die Erfindung umfaßt auch die Verwendung von einem oder mehreren vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivaten zur Verbesserung der Entfernbareit von wässrigen, anionische Polymere enthaltenden Frisiermitteln durch Auskämmen des Produktes aus den Haaren.

Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester, ganz besonders bevorzugt Hydroxypropyldistärkephosphate eingesetzt werden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Frisiermittel oder Verwendungen dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches Polymer mindestens eine Substanz gewählt aus der Gruppe Polyacrylsäuren mit einer molaren Masse von 2000000 g/mol bis 6000000 g/mol, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymer-Natriumsalze mit einer molaren Masse von 2000000 g/mol bis 6000000 g/mol, Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymere, Acrylat/Steareth-2 Metacrylat Copolymer, Stearet-10 Allyl Ether/Acrylat Copolymer, Acrylat/Steareth-20 Itaconat Copolymer, Cellulosen, Cellulosederivate, Cellulosegummen, ethoylierte Cellulosen, Stärke oder Gummen, Guar Gummimi, Guar Hydroxypropyltrimoniumchlorid, Xanthan Gummi, Hydroxypropyl Guar, Karaya Gummi, Bentonite, Hektorite, Polyquaternium-31 oder Polyquaternium 27 und als nichtionisches



Polymer mindestens eine Substanz gewählt aus der Gruppe Vinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymerisate, bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidon/Vinylpropionat-Copolymere, N-Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylamide, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat-Copolymere, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat-Terpolymere, Polysiloxane verwendet wird.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Frisiermittel oder Verwendungen dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivaten 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.% beträgt.

Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Frisiermittel oder Verwendungen dadurch gekennzeichnet, daß ihre Viskosität 7 bis 13 Pa s, bevorzugt 9 bis 11 Pa s beträgt.

Zwar beschreibt die US 6248338 kosmetische Zubereitungen mit vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivaten, doch konnte diese Schrift nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden. Insbesondere vorteilhaft sind solche Stärkederivate, wie sie in der US 6248338 beschrieben werden, besonders vorteilhaft Hydroxypropyldistärkephosphat. Ganz besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Hydroxypropyldistärkephosphates, wie es als Produkt Structure® XL der Firma National Starch verkauft wird.

Vorteilhaft können Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung als Flüssigfestiger oder Lösungen oder Syllingele vorliegen.

Die Mittel gemäß der Erfindung können beispielsweise als aus Quetschflaschen oder durch eine Pumpvorrichtung entnehmbare Präparate vorliegen, jedoch auch in Form eines aus normalen Flaschen und Behältern auftragbaren Mittels.



Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen neben einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ferner übliche Wirk-, Inhalts-, Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Erfindungsgemäße kosmetische Zubereitungen zur Festigung und zum Styling der Haare enthalten üblicherweise Filmbildner, wie sie normalerweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, wobei die Gesamtmenge der Filmbildnersubstanzen z. B. zwischen 0,5 und 20 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß können als günstige Filmbildner alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Filmbildner verwendet werden.

Vorteilhaft werden der oder die Filmbildner je nach Zubereitung gewählt aus der Gruppe der in Alkohol oder Wasser löslichen oder dispergierbaren Polyurethane, Polyharnstoffe, Silikonharze und/oder Polyester sowie der nichtionischen, anionischen, amphoteren und/oder kationischen Polymere.

Vorteilhafte nichtionische Polymere, die in erfindungsgemäßen Zubereitungen alleine oder im Gemisch, vorzugsweise auch mit anionischen und/oder amphoteren und/oder zwitterionischen Polymeren enthalten sein können, sind Vinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymerisate. Hierzu gehören beispielweise Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylamide und deren Salze sowie Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethyl-methacrylat, Terpolymere aus Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat, Polysiloxane und dergleichen mehr.

Vorteilhafte anionische Polymere sind beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-, Vinylacetat/Acrylat- und/oder Vinylacetat/Vinylneodecanoat/Crotonsäure-Copolymere, Natriumacrylat/Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolystyrolsulfonat, Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat/Itaconsäure-Copolymere, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere und/oder deren Natriumsalze, Homo-



und/oder Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Salze sowie Acrylat/Hydroxyacrylat-, Octylacrylamid/Acrylat- bzw. Methacrylsäurester und/oder Butylacrylat/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere oder Polystyrolsulfonate.

Weitere bevorzugte anionische Polymere sind Methylvinylether/Maleinsäure-Copolymere, die durch Hydrolyse von Vinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren entstehen. Diese Polymere können auch teilverestert sein (Ethyl, Isopropyl- bzw. Butylester).

Vorteilhafte amphotere Polymere, die in erfindungsgemäßen Zubereitungen alleine oder im Gemisch, vorzugsweise auch mit anionischen und/oder nichtionischen Polymeren enthalten sein können, sind Copolymerisate aus N-Octylacrylamid, (Meth)Acrylsäure und tert.-Butylaminoethylmethacrylat vom Typ „Amphomer“, Copolymerisate aus Methacryloylethylbetain und Alkylmethacrylaten vom Typ „Yukaformer“, Copolymerisate aus Carboxylgruppen oder Sulfongruppen enthaltenden Monomeren, z.B. (Meth)Acrylsäure und Itaconsäure, mit basischen, insbesondere Aminogruppen enthaltenden Monomeren wie z.B. Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten und/oder Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden, Copolymere aus N-Octylacrylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure, wobei diese Aufstellung selbstverständlich nicht limitierend sein soll.

Es ist gegebenenfalls vorteilhaft, die anionischen und amphoteren Polymere zur Verbesserung ihrer Verträglichkeit, Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit mit Wasser oder Treibmittel mit geeigneten Basen zu neutralisieren. Hierzu können beispielsweise Alkali- bzw. Erdalkalibasen, Ammoniak und/oder verschiedene Amine, wie z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, Aminomethyl-propanol und/oder Aminomethylpropandiol, eingesetzt werden. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck teilweise oder vollständig erfolgen.

Vorteilhafte kationische Polymere sind beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylimidazolium-methochlorid-Copolymere, quaternisierte Vinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylmethacrylat-Copolymere, kationische Cellulose-Derivate, wie z.B. Hydroxyethylcellulose/Dimethyl-alkylammoniumchlorid-Copolymere sowie Terpolymere aus



Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon mit Dimethylaminoethylmethacrylat bzw. Vinylimidazoliniummethochlorid und Acrylamidocopolymere.

Es ist auch vorteilhaft, Filmbildner auf natürlicher Basis, z.B. Chitosan und dessen Derivate, einzusetzen, insbesondere im Gemisch mit synthetischen Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Parfüme, Konservierungsstoffe, Substanzen zum Vermindern oder Stabilisieren des Schaumes, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, oberflächenaktive Substanzen, Lösungsvermittler, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Komplexierungsagentien, Sequestrierungsagentien, Perlglanzmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, rückfettende Agentien, Alkohole, Polyole und deren toxikologisch verträglichen Ether und Ester, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe, weitere Antioxidantien, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Konsistenzgeber, Bakterizide, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, Antistatika, UV-Absorber, Polymere, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Pflanzenextrakte, Vitamine und/oder andere Wirkstoffe oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung.

Die Gesamtmenge der Hilfsstoffe beträgt beispielsweise 0,001 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus



der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

In den Zubereitungen beträgt der Anteil der Verdickungsmittel 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Dabei beträgt der Wassergehalt der Zubereitungen 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Der Anteil der Alkohole in den wässrigen Zubereitungen beträgt beispielsweise 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Wasser z.B. in den durch die verwendeten Rohstoffe eingebrachten Mengen enthalten, beispielsweise oder z.B. auch in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß können als Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Die Gesamtmenge der Antioxidantien beträgt beispielsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Vorteilhaft werden weitere Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin



und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,001 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut, insbesondere die Kopfhaut dienen.



Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UV-B-Filtersubstanzen, können diese vorteilhaft wasserlöslich sein. Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Es kann auch von Vorteil sein, erfindungsgemäße Zubereitungen mit UV-A-Filtern zu versetzen, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Stylingformulierungen können als Filmbildner bevorzugt nichtionische oder amphotere Polymere eingesetzt werden, wie z.B. PVP/VA Copolymere, die z.B. von der Gesellschaft BASF unter den Handelsnamen Luviskol VA 64W bzw. von der Gesellschaft International Speciality Products (ISP) unter der Bezeichnung PVP/VA E 335 verfügbar sind oder nichtionische Polymere vom Typ PVP/VA Copolymer, die unter dem Handelsnamen Luviskol VA 64W von der Gesellschaft BASF bzw. unter der Bezeichnung PVP/VA W735 von der Gesellschaft International Speciality Products (ISP) verfügbar sind, in Konzentrationen von 2 – 8 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zubereitung (bezogen auf den Aktivgehalt des Polymers).

Amphotere Polymere vom Typ Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer sind z.B. von der Gesellschaft National Starch unter den Handelsbezeichnungen Amphomer 28-4910 und LV-71 verfügbar und werden, z.B. in Konzentrationen zwischen 1 – 6 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zubereitung eingesetzt.

Bevorzugt kommen auch kationische Polymere vom Typ Polyquaternium-11 (Handelsnamen Gafquat 755N, Gesellschaft International Speciality Products (ISP)) oder



-16 (Handelsname Luviquat FC 550, Gesellschaft BASF) zum Einsatz, die neben den festigenden auch konditionierende Eigenschaften aufweisen und somit zusätzlich als Pflegestoffe fungieren.

In den erfindungsgemäßen Stylingformulierungen auf alkoholischer Basis können als Pflegestoffe bevorzugt cyclische Polydimethylsiloxane (Cyclomethicone) in Konzentrationen von z.B. 0.1 – 1.0 Gew.-% der Gesamtformulierung oder Silikontenside (Polyethermodifizierte Siloxane) vom Typ Dimethicone Copolyol z.B. in Konz. 0.01 - 1.0 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zubereitung bevorzugt zum Einsatz kommen. Cyclomethicone werden u.a. unter der Handelsbezeichnungen Abil K4 von der Gesellschaft Goldschmidt oder z.B. DC 244, DC 245 oder DC 345 von der Gesellschaft Dow Corning angeboten. Dimethicone Copolyole werden z.B. unter der Handelsbezeichnung DC 193 von der Gesellschaft Dow Corning bzw. Belsil DM 6031 von der Gesellschaft Wacker angeboten.

In den erfindungsgemäßen wässrigen Stylingformulierungen, z.B. in Stylinggelen, können statt Verdickern auf Polyacrylsäure-Basis als Alternative zu den Quats auch Silikontenside (Polyethermodifizierte Siloxane) vom Typ Dimethicone Copolyol bevorzugt zum Einsatz kommen. Dimethicone Copolyole werden z.B. unter der Handelsbezeichnung DC 193 von der Gesellschaft Dow Corning bzw. Abil B 8851 von der Gesellschaft Goldschmidt angeboten. Die Einsatzkonzentrationen liegen z.B. zwischen 0.02 und 1.0 Gew.-% der Gesamtformulierung.

Es kann gegebenenfalls erfindungsgemäß vorteilhaft sein, den erfindungsgemäß verwendeten kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen Komplexbildner zuzufügen.

Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik. Durch die Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer können beispielsweise unerwünschte chemische Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.



Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, daß die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HOEDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in der üblichen Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile erfolgen. Die Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Kombinationen oder auch die vorgemischten Bestandteile der erfindungsgemäßen Kombinationen können im Mischvorgang zugegeben werden.

Der pH-Wert der Zubereitungen kann in bekannter Weise durch Zugabe von Säuren oder Basen eingestellt werden, vorzugsweise durch Zugabe von Puffergemischen, z.B. auf Basis von Citronensäure/Citrat oder Phosphorsäure Phosphat-Puffergemischen. Vorzugsweise liegt der pH-Wert unter 10, z.B. im Bereich von 3 bis 9.



Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen oder der jeweiligen Mischung bezogen.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Als PVP/VA-Copolymerisat wird in den Beispielen Luviskol VA 37 E (BASF) verwendet. Als Octylacrylamide / Acrylates / Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer wird in den Beispielen Amphomer 28-4910 (Gesellschaft National Starch) verwendet. Die Mengenangaben in den Beispielen sind Gew.-%.

#### Beispiele 1-2

Gele	1	2
PVP/VA Copolymer	5,0	5,0
Carbomer	0,7	1,0
Parfüm, Lösungsvermittler, Pflegestoffe	q.s.	q.s.
Neutralisation/pH-Einstellung	q.s.	q.s.
Ethanol	10,0	-
Hydroxypropyl Stärke Phosphat Ester (Structure XL)	0,3	0,2
Wasser	10,0	10,0



**Patentansprüche**

1. Gelförmige Frisiermittel enthaltend ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate, anionische Polymere, nichtionische Polymere und Wasser.
2. Verwendung von einem oder mehreren vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivaten zur Verbesserung der Entfernbareit von wässrigen, anionische Polymere enthaltenden Frisiermitteln durch Auskämmen des Produktes aus den Haaren.
3. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden.
4. Zubereitung oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als vorgelatinisiertes, quervernetztes Stärkederivat Hydroxypropyldistärkephosphat (CAS Nummer 113894-92-1) eingesetzt wird.
5. Frisiermittel oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches Polymer mindestens eine Substanz gewählt aus der Gruppe Polyacrylsäuren mit einer molaren Masse von 2000000 g/mol bis 6000000 g/mol, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymer-Natriumsalze mit einer molaren Masse von 2000000 g/mol bis 6000000 g/mol, Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymere, Acrylat/Steareth-2 Metacrylat Copolymer, Stearet-10 Allyl Ether/Acrylat Copolymer, Acrylat/Steareth-20 Itaconat Copolymer, Cellulosen, Cellulosederivate, Celluloségummen, ethoylierte Cellulosen, Stärke oder Gummen, Guar Gummi, Guar Hydroxypropyltrimoniumchlorid, Xanthan Gummi, Hydroxypropyl Guar, Karaya Gummi, Bentonite, Hektorite, Polyquaternium-31 oder Polyquaternium 27 und als nichtionisches Polymer mindestens eine Substanz gewählt aus der Gruppe Vinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymerisate, bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidon/Vinylpropionat-Copolymere, N-Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylamide, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat-Copolymere, Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat-Terpolymere, Polysiloxane verwendet wird.
6. Frisiermittel oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivaten 0,1 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.% beträgt.



7. Frisiermittel oder Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß ihre Viskosität 7 bis 13 Pa s, bevorzugt 9 bis 11 Pa s beträgt.